



EVALUACIÓN GLOBAL Y RECONOCIMIENTO DEL PROGRAMA DE DOCTORADO

Programa de Doctorado en Ciencia de los Materiales

Departamento de Química Inorgánica

Universidad de Sevilla

Alberto Escudero Belmonte

Sevilla, Octubre de 2005

ÍNDICE

PERIODO DE DOCENCIA	3
PERIODO DE INVESTIGACIÓN	7
ESTUDIO DE QUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO DEL SISTEMA $Y_2Si_2O_7$-$Lu_2Si_2O_7$ A 1300°C	
1. INTRODUCCIÓN	8
1.1 Silicatos de ytrio y de lantánidos	
1.2 Soluciones sólidas	
1.3 Aplicaciones tecnológicas	
1.4 Objetivos	
2. ESTUDIO EXPERIMENTAL	14
2.1 Métodos de síntesis	
2.2 Técnicas experimentales	
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18
3.1 Estudio por fluorescencia de rayos X	
3.2 Estudio por difracción de rayos X	
3.3 Estudio mediante resonancia magnética nuclear bajo giro en el ángulo mágico de ^{29}Si	
3.4 Electronegatividad de grupo	
4. CONCLUSIONES	33
5. PERSPECTIVAS DE FUTURO	34
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35
RESUMEN DEL CURRÍCULUM	37

PERIODO DE DOCENCIA

A continuación se presenta un breve resumen de los cursos de doctorado realizados por el doctorando durante el Periodo de Docencia, y su relación con su Tesis Doctoral.

Enlace y Estructura de los materiales. Reactividad química.

En este curso se realizó una clasificación de los sólidos, en especial de los cristalinos, según su estructura, estudiándolos desde un punto de vista general. Se describieron los principales tipos de redes así como las estructuras basadas en la unión de poliedros, centrándose en los silicatos. Asimismo se estudió brevemente el enlace en los sólidos según el modelo de bandas y se llevó a cabo una pequeña introducción a los sólidos reales, estudiando los defectos. En la segunda parte del curso se estudiaron los diagramas de fases, binarios y ternarios.

Desde el punto de vista de la Química del Estado Sólido, este curso de doctorado fue importante, tanto por la clasificación estructural de los silicatos como por la familiarización con los diagramas de fases.

Estructuras de sólidos reales

El breve estudio de los defectos en los sólidos realizado en el curso anteriormente descrito fue ampliado en este curso, donde se trataron en profundidad desde un punto de vista físico. Se estudiaron los defectos puntuales, lineales y planos, centrándose en las dislocaciones, sus propiedades y movimientos. También se llevaron a cabo estudios sobre propiedades mecánicas de los sólidos, concretamente sobre la deformación, tanto a baja como a alta temperatura.

Este curso fue elegido por el doctorando para ampliar los conocimientos generales sobre estructuras de sólidos y defectos. Los temas sobre propiedades mecánicas resultaron de utilidad, ya que las mejoras de las propiedades mecánicas del nitruro de silicio es una de las aplicaciones de los materiales estudiados por el doctorando en su tesis doctoral. Igualmente, los profesores de este curso de doctorado están familiarizados con dicho material, por lo que se ha iniciado una colaboración con ellos.

Comportamiento mecánico de los materiales

En este curso, también desde un enfoque físico, se realizó una introducción a las propiedades mecánicas de los sólidos, estudiando la rotura, elasticidad, los conceptos de tensión y deformación y las magnitudes que describen dichas propiedades. También se estudiaron las deformaciones plásticas de los materiales a alta temperatura, presentando las ecuaciones que describen dichos procesos, la información que se puede obtener de ellas así como los diferentes mecanismos de deformación propuestos.

El interés de este curso se centra en la familiarización con el estudio y medida de las propiedades mecánicas de los sólidos, que es una de las aplicaciones de los materiales estudiados por el doctorando en su tesis doctoral.

Síntesis y obtención de materiales en forma de polvo o partículas

Este curso fue de naturaleza eminentemente química. Uno de los pilares fundamentales dentro de la tesis doctoral del doctorando es la síntesis de materiales en forma de polvo, por lo que este curso supuso una incursión en las diferentes formas de síntesis de materiales, desde los procesos hidrotermales hasta los sol-gel, así como otros métodos, tanto en medio líquido como gaseoso.

Materiales con reactividad superficial: adsorbentes y catalizadores

En este curso se estudiaron los conceptos básicos sobre catálisis heterogénea. Se describieron algunos de los catalizadores más usados en la industria química. Se introdujeron conceptos útiles como actividad y la selectividad catalítica, así como las etapas que tienen lugar en un proceso catalítico heterogéneo. También se estudiaron las superficies de los sólidos, los fenómenos de adsorción y se realizó una breve introducción a la espectroscopía de absorción de rayos X y a la radiación sincrotrón.

Los procesos catalíticos son importantes en la industria química. Esta razón, y el interés del doctorando en estos temas aconsejaron la elección de este curso de doctorado.

Propiedades térmicas de los sólidos

Desde un punto de vista físico se estudió la termodinámica de los sólidos desde un punto de vista general. Igualmente, se presentó la Teoría de Landau sobre las transiciones de fase estructurales.

Los materiales estudiados por el doctorando en su tesis doctoral presentan aplicaciones a altas temperaturas, por lo que se consideró interesante adquirir algunos conocimientos generales sobre las propiedades térmicas.

Espectroscopía Avanzada

Este curso fue uno de los cursos de mayor interés para el doctorando. Este curso pertenece al programa de doctorado en Química. Se estudiaron los fundamentos sobre espectrometría de masa y sobre resonancia magnética nuclear, incluyendo esta última un apartado específico dedicado al estado sólido. El interés para el doctorando se centró en la parte de resonancia, ya que dicha técnica es de fundamental aplicación en el desarrollo de la tesis doctoral.

PERIODO DE INVESTIGACIÓN

**ESTUDIO DE QUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO
DEL SISTEMA $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ A 1300°C**

1. INTRODUCCIÓN

El silicio y el oxígeno son, con diferencia, los dos elementos más abundantes en la corteza terrestre. De hecho, la mayor parte de los minerales de la corteza terrestre, hasta el 95%, son silicatos, formados por combinación de estos dos elementos con otros en menor proporción. A pesar del gran número de estructuras que presentan los silicatos, su estudio y clasificación es relativamente sistemático si se tienen en cuenta unos principios simples:

1. El silicio suele tener un número de coordinación 4, formando tetraedros de SiO_4 .
2. Estos tetraedros suelen unirse compartiendo vértices, para formar estructuras poliméricas. De cómo y cuáles comparten se derivará la estructura y la fórmula química del silicato.
3. Un vértice sólo puede ser compartido por dos tetraedros. La compartición de aristas o caras es muy difícil, por motivos geométricos, así que no se observan estructuras en las que los tetraedros compartan aristas o caras.
4. Dependiendo de la unión y disposición de esos tetraedros y su anclaje con octaedros, se puede describir la mayoría de los minerales de tipo silicato.

1.1 SILICATOS DE YTRIO Y DE LANTÁNIDOS

El ytrio, y también el escandio, se puede incluir dentro del grupo de las tierras raras,¹ debido a sus similitudes con los elementos lantánidos, tanto en configuración electrónica, similar a la del lantano, como en el radio iónico, por ejemplo el de su catión trivalente Y (III) en coordinación octaédrica, que es de 0,900 Å, similar al del Ho (III) en la misma coordinación, 0.895 Å.

Los silicatos de tierras raras (RE), incluyendo por lo tanto al ytrio, constituyen un capítulo de la Química de los silicatos de cationes de tamaño grande (radio iónico 0,85 a 1,28 Å). Las estructuras cristalinas consisten bien en tetraedros de silicio aislados (Q^0) o en grupo (Q^1 y Q^2) y cationes de RE que presentan coordinación variable con el oxígeno (desde seis hasta diez).

En los sistemas binarios $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ se conocen compuestos de composición 1:1, 7:9 y 1:2.² La presente memoria muestra un estudio estructural relativo al grupo de estequiometría 1:2, con fórmula $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, cuyas características generales se presentan a continuación. El nombre químico dado por la IUPAC a los compuestos tipo $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ es el de pirosilicato de tierra rara; sin embargo, se acepta la denominación *disilicato* por su uso extensivo en la bibliografía relacionada.

Los disilicatos de tierras raras ($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) presentan, a presión atmosférica, hasta 8 polimorfos distintos con la temperatura, nombrados inicialmente A, B, C, D, E, F y G,^{2,3} siguiendo la nomenclatura de los óxidos correspondientes. El número de polimorfos que presenta un disilicato de tierra rara $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ depende de la naturaleza del ion RE (III), de la temperatura y de la presión. Así, mientras el $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ presenta un único polimorfo, β , el $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ muestra hasta cinco polimorfos diferentes con la temperatura (γ , α , β , γ y δ).

Atendiendo a la clasificación de Buerger para las transiciones de fase, las que tienen lugar entre los diferentes polimorfos de los disilicatos de ytrio y de lantánidos son de tipo reconstructivo, por lo que son extremadamente lentas. Esto produce una gran limitación a la hora del estudio de las fases de baja temperatura, caracterizadas por la baja velocidad de reacción. Por lo general, estas transiciones tienen carácter irreversible, salvo la de más alta temperatura, $\gamma \leftrightarrow \delta$.²

Por razones que se expondrán más adelante, el presente estudio se ha centrado en el análisis estructural de mezclas de disilicato de ytrio, $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, y de lutecio, $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. A continuación se presenta, de manera esquemática, la estructura del polimorfo β , que es el que aparecerá en la sección resultados y discusión de la presente memoria.

Estructura de los polimorfos $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

El polimorfo $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ es isoestructural con el mineral natural thorvietita ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) y se ha representado en la figura 1. Cristaliza en el sistema monoclinico con grupo espacial C2/m. El lantánido presenta coordinación octaédrica, mientras que los silicios forman unidades Q^1 con un ángulo Si-O-Si de 180 grados, lo que junto al

empaquetamiento hexagonal casi compacto de oxígenos, le proporciona un amplio rango de estabilidad. En el caso del $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, el polimorfo β es la fase estable entre 1225°C y 1445°C ($\pm 20^\circ\text{C}$),³ mientras que en el caso del $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, el polimorfo β es el único estable en todo el rango de temperatura.²

En la tabla 1 se presentan los datos cristalográficos de la celda unidad del $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ⁴ y del $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$,⁵ recientemente obtenidos a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal.

Tabla 1: Datos cristalográficos del $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y del $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

	$\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
a (Å)	6,8691	6,762
b (Å)	8,9600	8,835
c (Å)	4,7168	4,711
β (°)	101,73	101,99

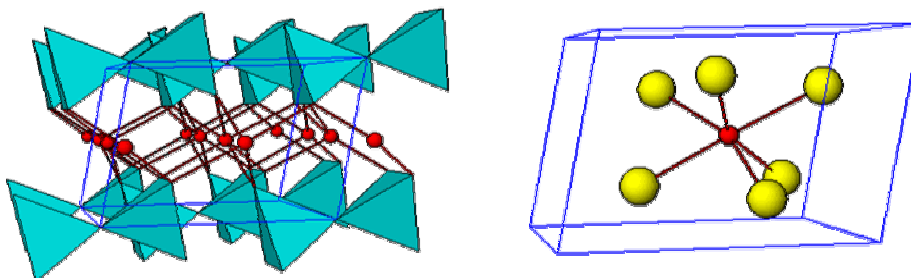


Figura 1, izquierda, estructura general del polimorfo $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, los puntos representan los átomos de la tierra rara y los tetraedros, unidades de SiO_4 ; derecha, coordinación de la tierra rara en el polimorfo $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

1.2 SOLUCIONES SÓLIDAS

Desde el punto de vista descriptivo, cuando se mezclan dos compuestos se puede formar una solución sólida, puede que haya segregación o inmiscibilidad completa, se pueden formar compuestos con estequiometría intermedia aceptablemente definida o bien se pueden formar dos soluciones sólidas inmiscibles. No se conocen con exactitud los

factores que propician la formación de una solución sólida entre dos compuestos, por lo que generalmente se debe acudir a datos experimentales. El factor energético parece ser fundamental, ya que la formación de una solución sólida debe ser la posibilidad más estable antes de formar, por ejemplo, fases separadas. Parece que se favorecen las soluciones sólidas cuando el tamaño de los iones implicados es similar y tienen la misma carga, aunque esto no debe aplicarse como una norma general. La **ley de Vegard** indica que la variación de los parámetros de red con la composición es lineal en el caso de existir una solución sólida, considerando sustitución al azar y sólo teniendo en cuenta el factor de tamaño de los átomos. Esta ley presenta desviaciones negativas o positivas si la variación, aunque con una tendencia marcadamente lineal, no se puede ajustar a una línea perfecta. La desviación positiva se debe a falta de afinidad entre los átomos implicados, no siendo totalmente al azar la sustitución y formándose zonas ricas en un átomo, aunque se preserva la solución sólida. Las desviaciones negativas indican una fuerza atractiva entre estos dos iones. Un cambio brusco de los parámetros de red puede indicar un cambio en el mecanismo de sustitución de la solución sólida.

Una solución sólida se puede definir como una fase cristalina con composición variable que mantiene su estructura. Precisamente esa variabilidad composicional puede tener consecuencias importantes en sus propiedades físicas y químicas, lo que convierte a las soluciones sólidas en un campo de investigación muy interesante desde el punto de vista tecnológico.

1.3 APLICACIONES TECNOLÓGICAS

La principal aplicación tecnológica de los disilicatos de ytrio y de lantánidos se centra en la sinterización del Si_3N_4 . Este material muestra unas prometedoras características para ser usado como cerámica estructural a alta temperatura, ya que presenta una elevada resistencia a la oxidación a altas temperaturas y un bajo coeficiente de expansión térmica, así como resistencia al ataque químico y al choque térmico.^{6,7,8,9,10} Sin embargo, el proceso de sinterización del Si_3N_4 es complicado, ya que se trata de un material fundamentalmente de carácter covalente, razón por la que sus átomos presentan una baja difusividad.¹¹ Inicialmente se consiguió la densificación de la cerámica empleando un proceso de sinterización en fase líquida con MgO como aditivo de

sinterización.¹² El MgO forma con el silicio del Si_3N_4 , un silicato vítreo en los intergranos del Si_3N_4 . Dicho silicato funde a 1500 – 1600°C y actúa como flujo densificante en la sinterización en fase líquida. Sin embargo, el propio silicato hace que se concentren en la zona intergranular determinadas impurezas que causan pérdida prematura de resistencia del material cerámico a alta temperatura.^{13,14} Desde entonces se han realizado numerosos esfuerzos encaminados a la mejora de las propiedades mecánicas del Si_3N_4 a alta temperatura. Entre los más exitosos se encuentra el empleo de óxidos de ytrio y lantánidos como sinterizantes, sustituyendo al MgO, y la cristalización del silicato intergranular mediante calentamiento posterior. Se ha demostrado que cuando dichos óxidos se añaden al Si_3N_4 , se forma una fase vítrea de estequiometría $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ que, tras el tratamiento térmico a alta temperatura, cristaliza dando lugar, finalmente, a un material cuyas propiedades mecánicas no se degradan a alta temperatura.^{15,16,17,18,19,20} Por todo ello, el conocimiento de las estructuras cristalinas de los $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a distintas temperaturas y distintos contenidos de tierra rara, es de gran interés para comprender el papel que juega dicha fase en la mejora de las propiedades mecánicas del Si_3N_4 . Diferentes estudios relacionan el radio de la tierra rara del $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ con la resistencia a la oxidación y a la flexión a alta temperatura que presenta el Si_3N_4 sinterizado con óxidos de tierras raras, de tal forma que, a menor radio del ion RE^{3+} , mejores propiedades mecánicas del Si_3N_4 .^{20,21} Los tres óxidos RE_2O_3 que han mostrado mejores resultados en este sentido son Y_2O_3 , Lu_2O_3 y Sc_2O_3 . No sólo el tamaño de la tierra rara desempeña un papel importante en estas propiedades. Parece que la fase de disilicato formada influye igualmente en dichas propiedades mecánicas.

1.4 OBJETIVOS

Diversos autores han estudiado el comportamiento mecánico a alta temperatura del Si_3N_4 sinterizado con un determinado óxido RE_2O_3 . Sin embargo, resta aún por analizar el efecto de la mezcla de dos o más óxidos de diferentes lantánidos sobre las propiedades mecánicas de la cerámica a alta temperatura, no solo en lo referido al tamaño de la tierra rara, sino también a la fase de disilicato que se forma. Para poder realizar este estudio físico, es necesario llevar a cabo un análisis previo de naturaleza básica que permita la descripción estructural de las mezclas de diferentes disilicatos de ytrio y de lantánidos a distintas temperaturas. Basados en el éxito descrito tras el empleo de Y_2O_3 y de Lu_2O_3 como sinterizantes del Si_3N_4 , se han elegido ambos cationes para el

estudio estructural del sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ con la temperatura. Dicho análisis forma parte de un estudio más amplio de Química del Estado Sólido de sistemas de tipo $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, que constituye el objetivo de la Tesis Doctoral del autor de esta memoria.

El objetivo concreto del presente trabajo de investigación se esquematiza en la figura 2, y consiste en analizar el comportamiento del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ a una temperatura de 1300°C , en la que el polimorfo β es el estable para ambos miembros finales del sistema, según la bibliografía.^{2,3} Las temperaturas de transición que aparecen en el eje derecho del diagrama son las descritas por Ito y Johnson para el $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.³

Este trabajo supone por lo tanto una primera descripción del diagrama temperatura-composición del sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

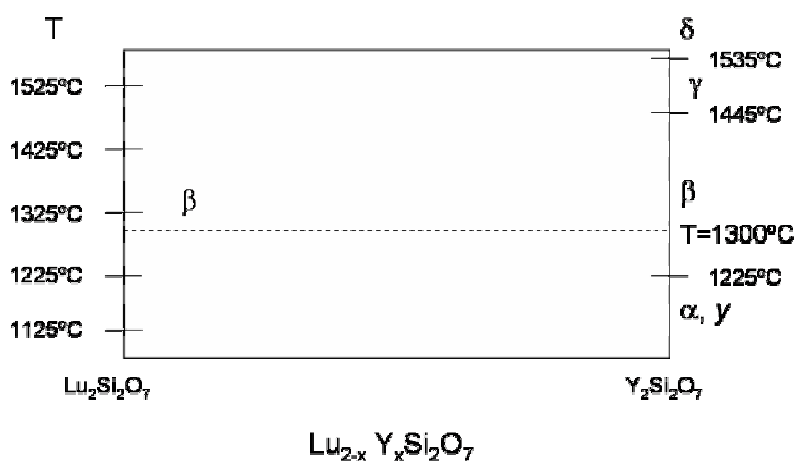


Figura 2: Esquema del diagrama temperatura-composición para el sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en el que se ha señalado con una línea discontinua el objetivo a estudiar en este trabajo. Las temperaturas de transición en el $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ son las dadas por Ito y Johnson.³

Asimismo, una vez realizado el estudio estructural, se pretende comprobar la validez de la correlación propuesta Janes y Oldfield,²² quienes establecieron una relación entre la electronegatividad de los grupos sustituyentes unidos a un silicio y el desplazamiento químico de NMR de este. Estos autores se apoyaron en datos experimentales de un gran número de minerales con distintos entornos de silicio, pero apenas aportaron datos de silicios con entornos Q^1 , que son los estudiados en este trabajo.

2. ESTUDIO EXPERIMENTAL

2.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS

Para la optimización del proceso de síntesis de los diferentes miembros del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ se realizaron pruebas iniciales siguiendo el método cerámico para la obtención del miembro final $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Dicho método de síntesis se basa en la reacción de sólidos finamente divididos a alta temperatura.²³ Se partió de SiO_2 y de Y_2O_3 en cantidades estequiométricas, calentando a 1300°C durante distintos tiempos, siempre superiores a 24 horas. Siguiendo este procedimiento se obtenía como compuesto principal un silicato de ytrio de estequiometría Y_2SiO_5 , (de nombre oxiortosilicato de ytrio). Usando $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ como fuente de ytrio en lugar del óxido, las reacciones fueron apreciablemente más rápidas, pero se seguía obteniendo Y_2SiO_5 , aunque esta vez como producto secundario. En general, el método cerámico requiere largos tiempos de calentamiento a temperaturas elevadas y no se obtienen fases puras. Todos estos inconvenientes recomendaron el abandono del método cerámico y el consiguiente diseño de otro método de síntesis.

Método sol-gel: En general, el método sol-gel engloba a un gran número de procedimientos de síntesis basados en la formación de un *sol* a partir de un precursor, orgánico o inorgánico, posterior gelificación de este y eliminación del disolvente.²⁴ El tratamiento a seguir posteriormente depende del tipo de material que se desee sintetizar. Por ello, la principal característica del método sol-gel es la gran variabilidad de tipos de materiales, generalmente cerámicos, que permite sintetizar, incluyendo materiales sólidos en polvo, cerámicas densas, geles, xerogeles y aerogeles, películas delgadas, fibras etc. Este método presenta numerosas ventajas frente al método cerámico, ya que se pueden obtener productos puros a menor temperatura, se obtiene una mayor homogeneidad química, debido a la presencia de un medio líquido y se puede controlar un amplio número de variables, como la forma, el tamaño y distribución de las partículas.

El método empleado en el presente trabajo deriva de la síntesis de un gel homogéneo de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ descrito por Díaz et al.²⁵ Se partió de TEOS (tetraetilortosilicato, $\text{Si}(\text{OEt})_4$)

como fuente de silicio, y de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ como fuente de ytrio. Se usó etanol como disolvente, con una proporción TEOS : etanol 1:3 en volumen; y HCl como catalizador de la hidrólisis del TEOS, con relación molar $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$: HCl de 1: 0,05. La mezcla se mantuvo en calentamiento a reflujo a 40°C durante tres días. El *gel* obtenido se secó a 60°C y posteriormente se calcinó a 500°C durante una hora, a una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para eliminar los nitratos. Finalmente se procedió a la calcinación a 1300°C durante 24 horas con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Este método resultó ser un procedimiento sencillo, porque requiere tiempos inferiores para la cristalización en comparación con el método cerámico y porque proporciona fases muy cristalinas, por lo que fue el método elegido para la síntesis de los diferentes miembros del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ analizados en la presente memoria, usando en este caso nitratos de ytrio y de lutecio. De esta manera, se prepararon los geles de composiciones con un valor de x de 0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 1,8 y 2,0; que fueron calcinados durante 24 horas a 1300°C a $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen las técnicas experimentales usadas en este trabajo: termogravimetría (TG), difracción de rayos X (XRD) y resonancia magnética nuclear bajo giro en el ángulo mágico (MAS-NMR). Se emplean las sigas inglesas en la denominación de dichas técnicas por ser las más ampliamente difundidas entre la comunidad científica internacional.

A menudo, la fácil disponibilidad de técnicas de caracterización en los institutos de investigación hace que esta se convierta en una mera acumulación de información. La caracterización de un material debe llevarse a cabo con las técnicas necesarias y suficientes. Existen al respecto varias revisiones y manuales entre los que destaca el publicado en *Pure and Applied Chemistry*,²⁶ sobre caracterización de catalizadores, que puede extenderse a una gran variedad de materiales. La caracterización de las muestras de la presente memoria se ha llevado a cabo teniendo en cuenta las ideas expuestas en dicho artículo.

En primer lugar, para las síntesis de las diferentes muestras fue necesario conocer el número de moléculas de agua de los nitratos de ytrio y de lutecio, que constituyen los productos de partida. Tanto el $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ como el $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ son compuestos higroscópicos, resultando indeterminada la cantidad exacta de moléculas de agua por fórmula que presentan. Para determinarla se usó el **análisis termogravimétrico**, técnica basada en el registro de la masa de una muestra conforme se le somete a un proceso de calentamiento. Se puede estimar el número de dichas moléculas de agua teniendo en cuenta el peso inicial y final del nitrato, considerando que tras la descomposición aparece como único producto final el óxido de la tierra rara RE_2O_3 , con pérdida de agua y de diferentes óxidos de nitrógeno en forma gaseosa.

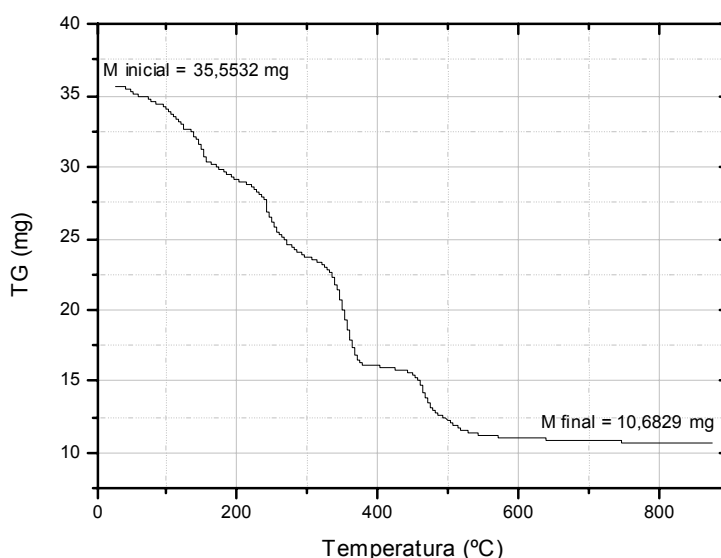


Figura 3: Diagrama termogravimétrico del nitrato de ytrio de partida

Las experiencias se llevaron a cabo en un equipo DTA/TG Seiko, calentando hasta 900°C con una velocidad de $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Conociendo las masas iniciales y finales (m_{inicial} y m_{final} , respectivamente), la masa atómica de la tierra rara (M_{RE}) y la molecular del óxido ($M_{\text{RE}_2\text{O}_3}$), es posible, haciendo cálculos sencillos de estequiometría, estimar el número de moléculas de agua del nitrato, y , según:

$$y(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{inicial}} \cdot M_{\text{RE}_2\text{O}_3} - \frac{2 m_{\text{final}} (M_{\text{RE}} + 186)}{36 m_{\text{final}}}$$

A modo de ejemplo se muestra en la figura 3 el diagrama termogravimétrico realizado al nitrato de ytrio de partida. Se puede considerar que hasta 200°C la pérdida de peso se debe a la evaporación del agua de hidratación, y de esa temperatura en adelante, a la pérdida de los nitratos en forma de óxidos de nitrógeno.

De esta manera, se calcularon las moléculas de agua que presentaba cada nitrato, resultando que el nitrato de ytrio presentaba globalmente 5,6 moléculas de agua por cada ytrio y el de lutecio, 5,1. Por lo tanto, las fórmulas unidad se pueden escribir de la siguiente manera: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$.

Las muestras de disilicatos de lantánidos estudiadas en la presente memoria son cristalinas, por lo que la **difracción de rayos X** (XRD) del polvo proporcionará valiosa información a largo alcance, tanto en la identificación de las diferentes fases cristalinas presentes como en la determinación de los parámetros de red de las mismas. La identificación de las fases cristalinas se llevó a cabo de una manera rutinaria, comparando los diagramas de difracción de rayos X obtenidos con los diagramas de difracción patrones, contenidos en la base de datos JCPDS, *Joint Comitee for Powder Data Standars*. Por otra parte, los parámetros de red se obtuvieron tras el refinamiento estructural mediante el método de Rietveld, usando el programa GSAS,²⁷ *General Structure Analysis System*.

Experimentalmente, los diagramas de difracción presentados en esta memoria se tomaron en un difractómetro Siemens D-501 equipado con filtro de níquel y radiación de cobre $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$. Los diagramas de difracción para la identificación de las fases se registraron en un rango $10^\circ - 60^\circ 2\theta$ con pasos de $0,05^\circ$ y 5 s de adquisición. Para llevar a cabo el refinamiento estructural y obtener los parámetros de red, las muestras se midieron con un paso de ángulo de $0,02^\circ$ y 10 segundos de tiempo de adquisición, en un rango $10^\circ - 120^\circ 2\theta$ y usando silicio elemental como estándar interno. Para realizar el refinamiento estructural, primero se sustrajo el ruido de fondo de los correspondientes diagramas de difracción usando para ello el programa informático X'Pert HighScore.²⁸ Posteriormente, siguiendo el método de LeBail se refinaron los parámetros de red y finalmente se llevó a cabo el refinamiento de la estructura por el método Rietveld, refinando fracciones de fase, factores de ocupación de los distintos átomos de lantánido

y factores isotrópicos de temperatura. Usando este programa es también posible calcular diagramas teóricos de difracción a partir de los datos estructurales de una fase cristalina.

Para estimar la composición global de las diferentes muestras, se usó **la fluorescencia de rayos X**, técnica experimental que proporciona información cuantitativa sobre los elementos implicados en este estudio. Las medidas se llevaron a cabo sobre los geles calcinados a 500°C en el servicio de rayos X del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, en un equipo Siemens SRS-3000.

Otro método de gran utilidad para el estudio presentado en esta memoria es la **resonancia magnética nuclear bajo giro en el ángulo mágico (MAS-NMR)**. El silicio presenta un isótopo, el ^{29}Si que es magnéticamente activo y, aunque su abundancia es relativamente baja, de un 4,7%, presenta la ventaja de ser un núcleo con espín $\frac{1}{2}$, lo que hace que se obtengan espectros de una resolución apropiada para llevar a cabo los estudios estructurales a corto alcance objetos de esta memoria. Igualmente, al no presentar las muestras estudiadas otros elementos que puedan interaccionar magnéticamente con el ^{29}Si , no es necesario utilizar secuencias complejas de pulsos, sino que basta con pulsos simples, lo cual hace cuantitativas las medidas. Las medidas presentadas en esta memoria se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker AVANCE DRX400 (9,39 T) equipado con una sonda multinuclear. Se usaron rotores de zircona de 4 mm de diámetro y una velocidad de giro de 11 kHz. Los espectros se registraron usando un programa de pulso simple de 2,5 μs de tiempo (un pulso de 90° equivale a 7,5 μs) y un tiempo de espera entre pulsos optimizado a 600 s. Los desplazamientos químicos se han referido a ppm desde el tetrametilsilano (TMS).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudio por fluorescencia de rayos X.

La composición global de cada muestra fue analizada por fluorescencia de rayos X, mostrando un buen acuerdo para todas las muestras entre la composición nominal y la real, tal y como se puede observar en la tabla 2.

Tabla 2: Resultados del análisis de las muestras por fluorescencia de rayos X. Los números entre paréntesis indican la desviación estándar de la última cifra.

x ($\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$)	
(nominal)	(real)
0,00	0,00
0,20	0,23(1)
0,50	0,56(1)
1,00	0,97(1)
1,50	1,51(1)
1,80	1,79(1)
2,00	2,00

3.2 Estudio por difracción de rayos X.

En la figura 4 se presentan los diagramas de difracción patrón de las fases $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y de $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ obtenidos a partir de los datos cristalográficos descritos para los mismos,^{4,5} mediante el programa GSAS.²⁷ Como se puede observar, son diagramas muy similares entre sí, diferenciándose ligeramente en la posición de los picos, debido a los distintos parámetros de red, y en la intensidad de cada pico, ya que esta depende de los átomos presentes en la celda unidad.

En el caso de no existir solución sólida, sino segregación de ambos compuestos, es de esperar que aparezcan las difracciones características de cada compuesto por separado. Así, por ejemplo, el diagrama de difracción correspondiente a la composición 50% $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - 50% $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sería la suma de los diagramas de difracción de los miembros finales, presentados en la figura 4a y 4b. La Figura 4c muestra dicha suma y se puede observar el desdoblamiento de las difracciones como consecuencia de la existencia de dos tipos de celda unidad.

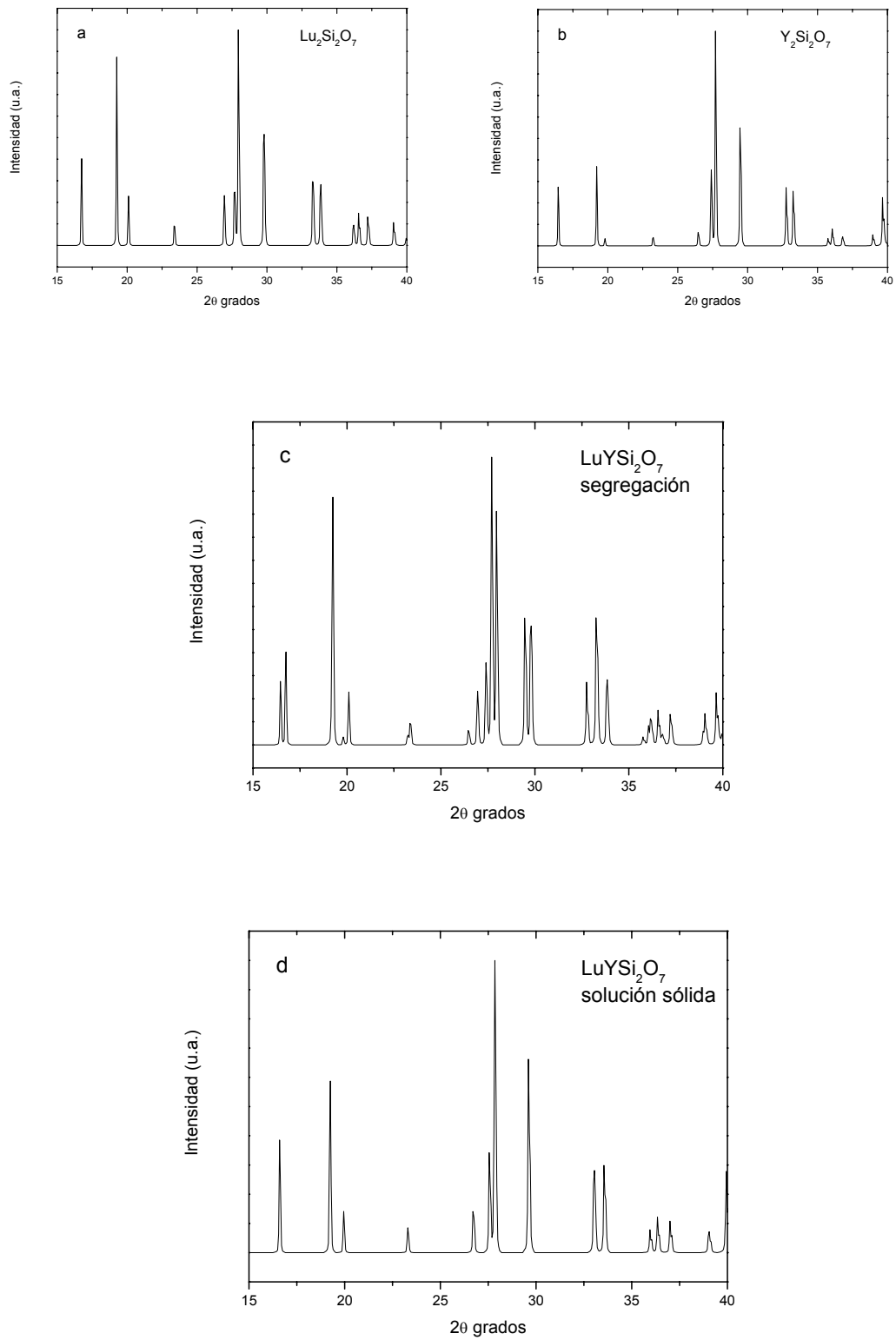


Figura 4: Simulación de los diagramas de difracción correspondientes a: a) $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; b) $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; c) LuYSi_2O_7 en el caso de producirse segregación de los miembros puros; d) LuYSi_2O_7 en el caso de formarse una solución sólida

En el caso de existir solución sólida es de esperar que los diagramas de difracción de rayos X de los distintos miembros de la misma sean similares entre sí y a los miembros finales, con difracciones que varían ligeramente en posición e intensidad. De formarse dicha solución sólida, al sustituir en el $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ los iones Lu (III) que tienen un radio iónico en coordinación octaédrica de 0,850 Å, por iones Y (III), con un radio iónico de 0,900 Å en la misma coordinación octaédrica, la celda unidad iría aumentando su tamaño y las distancias interplanares serían mayores, lo que, según la ley de Bragg, conduciría a que las reflexiones se fueran desplazando ligeramente a valores más pequeños de 2θ con respecto al patrón de difracción del $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. En la Figura 4d se presenta el diagrama de difracción calculado para el miembro LuYSi_2O_7 en el caso de formación de una solución sólida. Dicho diagrama se ha obtenido a partir de una celda unidad cuyos parámetros corresponden al valor medio de los parámetros de celda unidad descritos para $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ⁴ y $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ⁵ y cuya unidad asimétrica contiene ytrio y lutecio en el mismo sitio cristalográfico, con factor de ocupación 0,5 para cada uno de ellos y coordenadas fraccionales de los átomos que corresponden al valor medio en ambos compuestos. Se observa que el diagrama obtenido es muy similar al de los miembros finales, con ligeras variaciones en la posición de las difracciones y en la intensidad de las mismas, como se ha comentado.

La figura 5 muestra los diagramas de difracción de rayos X entre 15° y 50° 2θ de los diferentes miembros del sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, calentados a 1300°C durante 24 horas. El diagrama de la muestra con $x = 0$ se corresponde con el diagrama patrón de difracción del $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (ficha JCPDS 35-326, representado en la figura 4a), como es de esperar. El diagrama de difracción del miembro con $x = 2$, puro en ytrio, se ajusta a la ficha de $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (JCPDS 38-440, figura 4b). Al incrementar el contenido en ytrio se obtienen diagramas de difracción de rayos X muy similares, con ligeras variaciones en la posición e intensidad de los picos, causadas por cambios en los parámetros de la celda unidad y por la presencia conjunta de ytrio y de lutecio en distintas proporciones. Obsérvese, por ejemplo, el desplazamiento de las difracciones bajo las líneas discontinuas trazadas en la figura, así como el desdoblamiento progresivo de la difracción señalada con una flecha, como consecuencia de la variación de los parámetros de red cuando varía la relación ytrio/lutecio. Estos hechos parecen indicar la formación de una solución sólida completa para todo el rango de composiciones a 1300°C.

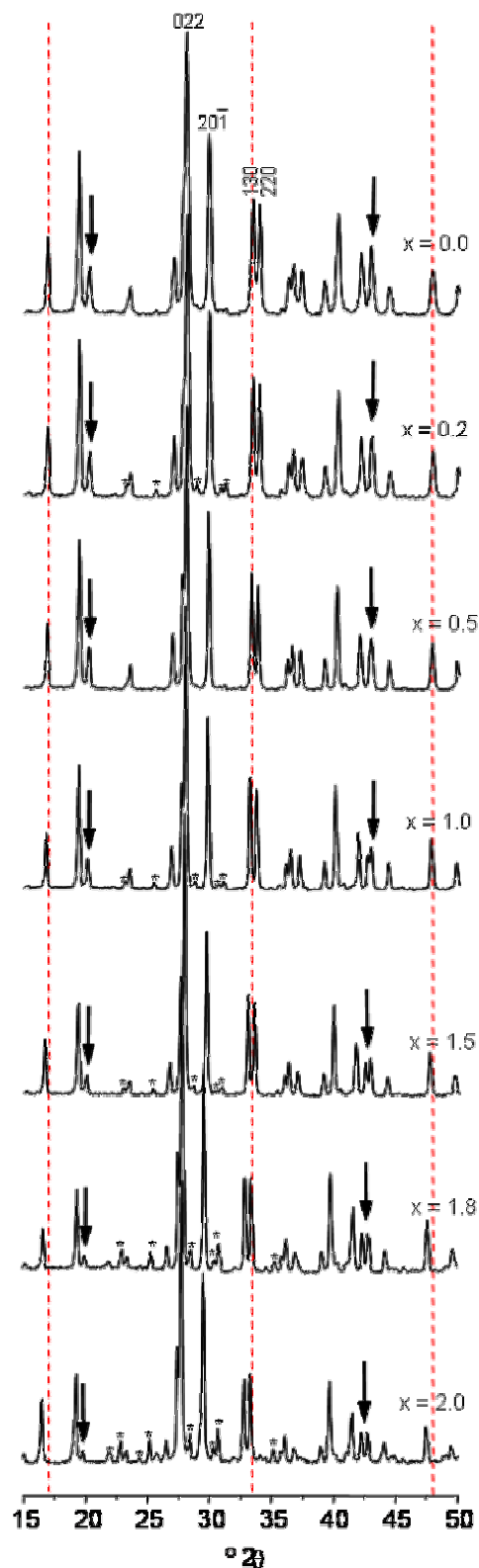


Figura 5: Porciones representativas de los diagramas de difracción de rayos X de las muestras del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ calcinadas a 1300°C durante 24 horas. Se han añadido líneas verticales discontinuas para facilitar la observación del desplazamiento de las señales con la composición. La flecha de la izquierda muestra la disminución en intensidad de una señal y la de la derecha muestra dos señales que se van separando con el contenido en ytrio. Los asteriscos muestran trazas de RE_2SiO_5 .

Asimismo, se observan algunas reflexiones, marcadas con asteriscos, correspondientes a trazas de un oxiortosilicato de estequiometría RE_2SiO_5 , presente en todas las muestras como subproducto.

Con el objeto de obtener la variación de las dimensiones de la celda unidad con el contenido en ytrio, los diagramas de difracción se analizaron usando los métodos de LeBail y de Rietveld, como se explica en la sección de técnicas experimentales de la presente memoria, eliminando para ello las pequeñas reflexiones del oxiortosilicato. Los parámetros iniciales para el refinamiento de la estructura de las muestras $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con $x \leq 1$ se tomaron de aquellos descritos para el $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$,⁵ mientras que para aquellas composiciones con $x > 1$, se usaron los del $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.⁴ La figura 6 muestra el diagrama de difracción observado, el ajuste realizado y la curva diferencia obtenidos para el refinamiento estructural de la muestra con $x = 0,5$ con el programa GSAS.

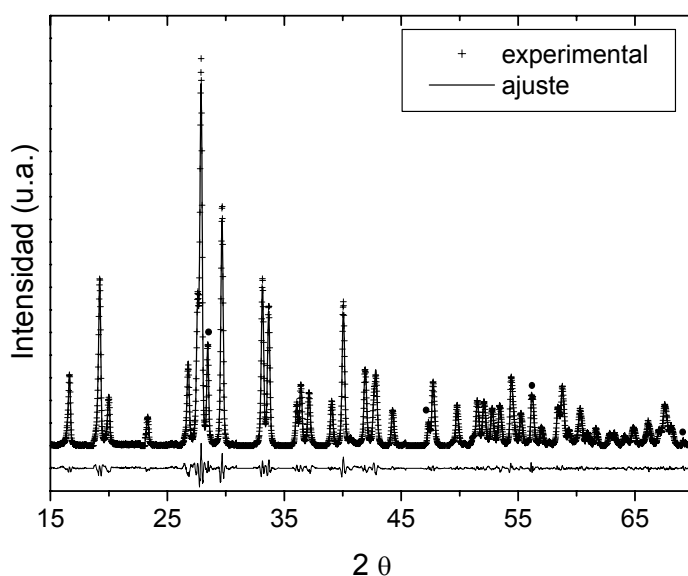


Figura 6: Diagrama de difracción de rayos X experimental (cruces) y calculado por GSAS (trazo sólido) de la muestra $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con $x=0.5$.

El resto de ajustes son muy similares a este. Se puede observar cómo todas las reflexiones se pueden ajustar sobre la base de una celda unidad con un grupo espacial $C2/m$, como corresponde a la estructura cristalina del polimorfo β . Los parámetros de red,

en función del contenido en ytrio, se muestran en la figura 7, donde se ha usado la misma escala en el eje y para facilitar la observación de los cambios relativos en los parámetros de la celda unidad a , b y c . Tanto el parámetro a como el b incrementan su valor linealmente, aproximadamente con la misma pendiente, con el contenido creciente en ytrio, mientras que el valor del parámetro c no cambia apreciablemente con la composición. Una explicación posible para el valor constante del parámetro c de la celda unidad frente al incremento de a y de b puede darse observando la estructura cristalina del β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$,⁵ representada igualmente en la figura 7. Se puede observar que los átomos de lantánido, lutecio en este caso, se alinean a lo largo del eje c , con una distancia Lu-Lu de 4,71 Å. Los oxígenos vecinos a los átomos de lutecio están distribuidos a lo largo de las direcciones a y b , a distancias mucho más cortas (2,20 Å y 2,27 Å en coordinación octaédrica irregular). Parece razonable que, al reemplazar lutecio por un átomo mayor, como el ytrio, el parámetro c de la celda unidad no experimente modificación alguna, porque hay suficiente espacio a lo largo del eje c para que se acomoden los átomos de ytrio. Por otro lado, el valor de los parámetros a y b se incrementa al añadir ytrio, ya que los átomos de ytrio, mayores que los de lutecio, expanden los octaedros Y-O en las direcciones a y b de la celda unidad. Finalmente, el valor del ángulo β de la celda unidad disminuye de una forma lineal al aumentar el contenido en ytrio, mientras que el volumen de la celda unidad aumenta también linealmente. Como conclusión, el comportamiento lineal de los parámetros de la celda unidad con la composición es una clara indicación de la solubilidad sólida entre β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y β - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a 1300°C.

3.3 Estudio mediante resonancia magnética nuclear bajo giro en el ángulo mágico de ^{29}Si .

Con el objeto de estudiar la variación en el entorno local de los núcleos de silicio en los distintos miembros de la solución sólida, se realizaron medidas de MAS-NMR de ^{29}Si .

El β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ presenta una única señal en el espectro de MAS-NMR de ^{29}Si centrada a -91,7 ppm,²⁹ mientras que el polimorfo β de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ presenta, igualmente, otra única señal, centrada en este caso a -93,7 ppm.³⁰ La distinta posición de ambas señales se debe a las diferentes electronegatividades de los grupos ‘OLu’ y ‘OY’ enlazados con el

silicio. La existencia de una única señal en el espectro de ambas muestras se debe a que sólo hay un sitio cristalográfico de silicio.

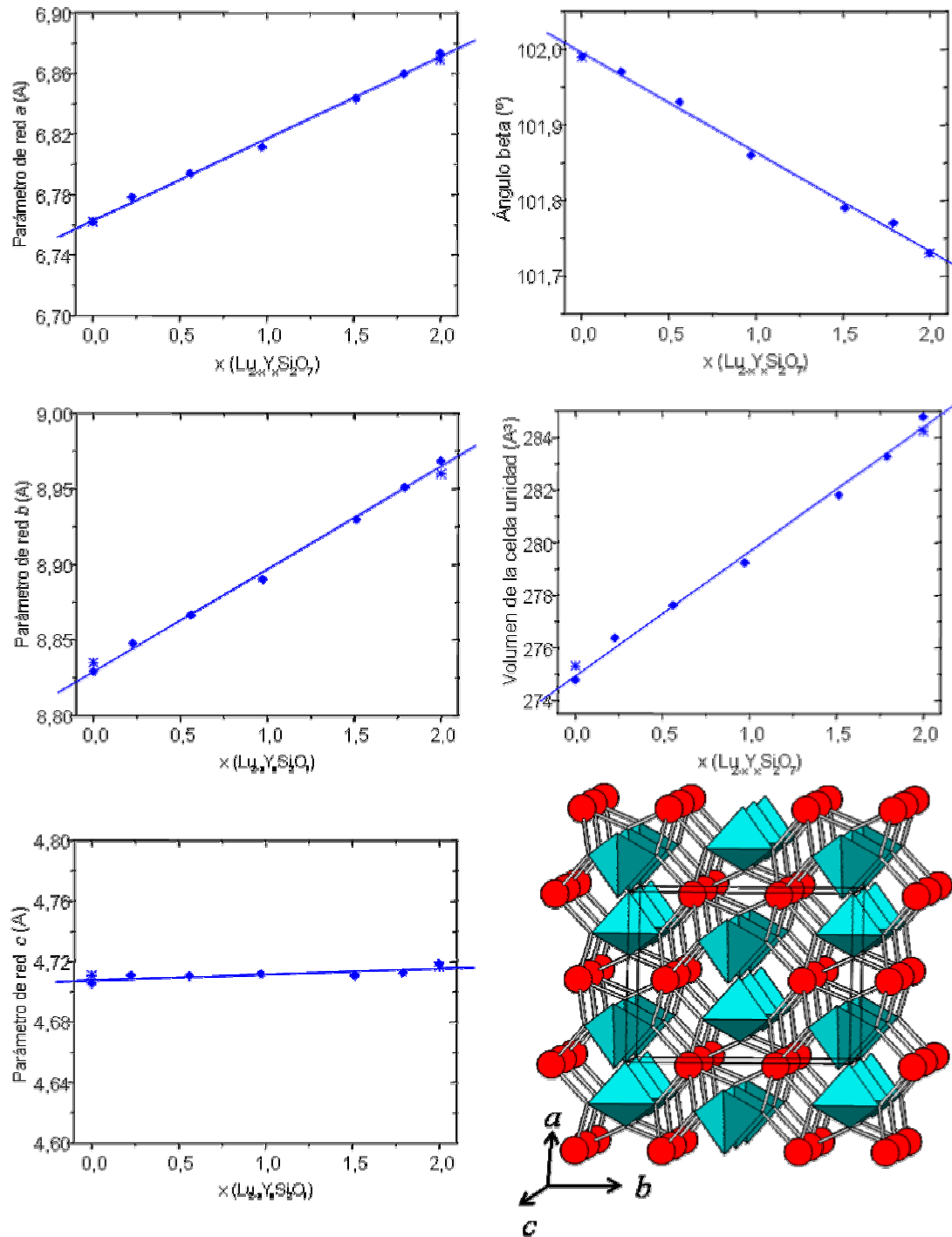


Figura 7: Variación de los parámetros de red a , b , c , β y volumen del sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en función del contenido en ytrio. Los puntos representan los valores experimentales de este estudio, mientras que las estrellas representan los valores descritos en la bibliografía para los miembros finales del sistema.^{4,5} Abajo derecha se representa la estructura cristalina del β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ según los datos Soetebier y Urland.⁵ Los poliedros corresponden a tetraedros de SiO_4 mientras que las esferas representan átomos de lutecio.

En la Figura 8a se presentan los espectros simulados de ^{29}Si MAS-NMR obtenidos a partir de datos experimentales para ambos miembros puros $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. En ambos se puede observar la presencia de una única señal de silicio, cuya posición coincide con la descrita en la bibliografía. Nótese la mayor anchura de la señal en el caso del $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, debido a la presencia de lutecio en la muestra, un núcleo con cuadrupolo eléctrico con el que interaccionan los núcleos de ^{29}Si , lo que supone un importante mecanismo de relajación nuclear, produciéndose esta de una manera más rápida, dando lugar a un menor tiempo de vida del estado energético nuclear excitado de los núcleos de ^{29}Si . Esto trae como consecuencia, atendiendo al Principio de incertidumbre de Heisenberg, una mayor incertidumbre en la energía del estado nuclear excitado y, por lo tanto, una mayor anchura de la señal de MAS-NMR de ^{29}Si . La Figura 8b muestra la simulación del espectro de ^{29}Si MAS-NMR correspondiente a la muestra de composición 50% $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - 50% $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en el caso de segregación de ambas fases; el espectro consiste en la suma de los espectros individuales presentados en la figura 8a.

La figura 9 representa los espectros de ^{29}Si de MAS-NMR para las distintas composiciones estudiadas. Para todas ellas se observa la presencia de una única señal en la región de los entornos Q^1 de silicio,³¹ lo que indica que no existe segregación de los miembros puros, siguiendo la hipótesis mostrada anteriormente. La posición de la señal se desplaza a frecuencias más bajas, es decir, ppm más negativas, conforme aumenta el contenido en ytrio. Como en los resultados de rayos X, los espectros de ^{29}Si MAS-NMR muestran una señal de baja intensidad alrededor de -78 ppm (no mostrada en la figura), que corresponde al oxioortosilicato comentado anteriormente.

Para obtener los datos de desplazamiento químico de cada señal, los espectros experimentales fueron simulados, usando para ello el programa dmfit,³² ajustando cada señal sobre la base de una única curva gaussiana-lorentziana $xG/(1-x)L$, donde G es una función gaussiana y L, una lorentziana.

La figura 10 muestra la variación del desplazamiento químico de la señal de ^{29}Si MAS-NMR según la composición en las muestras estudiadas. Los valores de desplazamiento químico de ^{29}Si de los miembros finales están de acuerdo con aquellos que se encuentran en la bibliografía.^{29, 30} El comportamiento lineal del desplazamiento químico

con la composición apoya también la conclusión obtenida a partir de los datos de XRD, en favor de la solubilidad sólida entre β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y β - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a 1300°C.

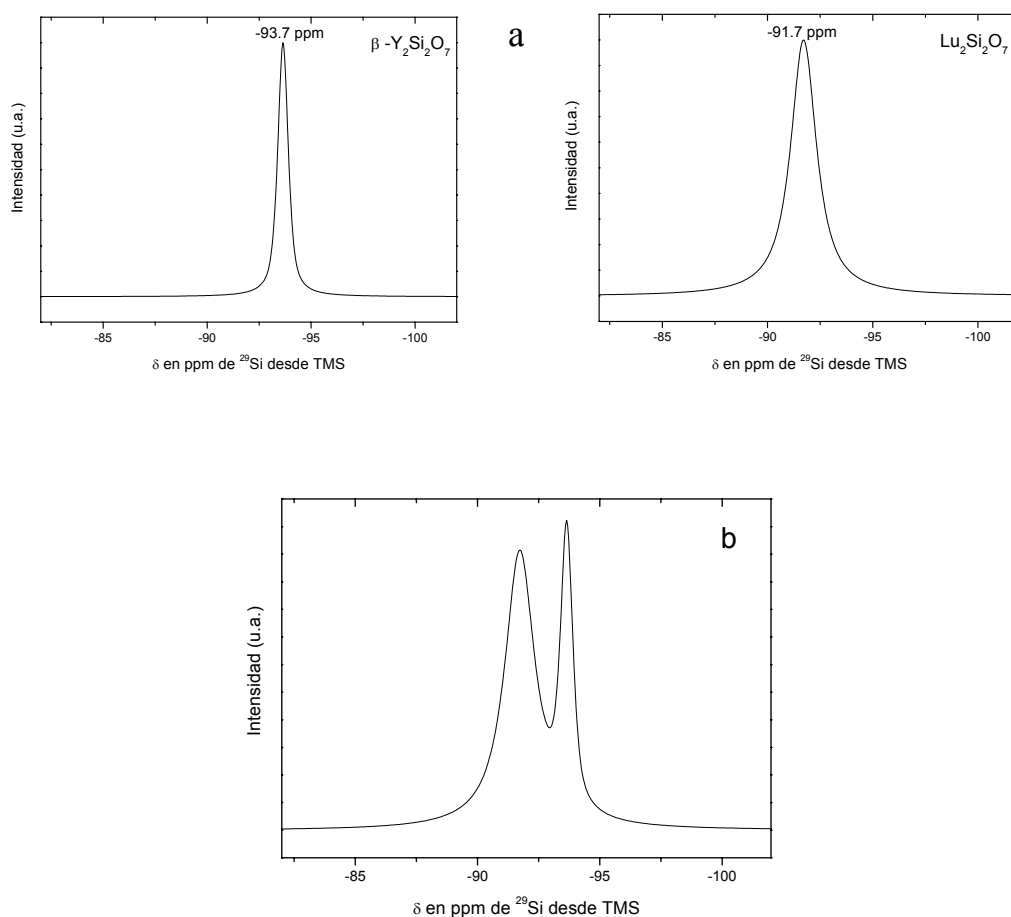


Figura 8 a: Espectros simulados de ^{29}Si MAS-NMR a partir de datos experimentales para los miembros puros β - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (izquierda) y β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (derecha); b: Simulación de un espectro de ^{29}Si MAS-NMR de una muestra del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con $x = 1$ en el caso de no existir disolución sólida, donde se observaría una señal en forma de doblete compuesta por una señal de β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (izquierda) y otra de β - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (derecha).

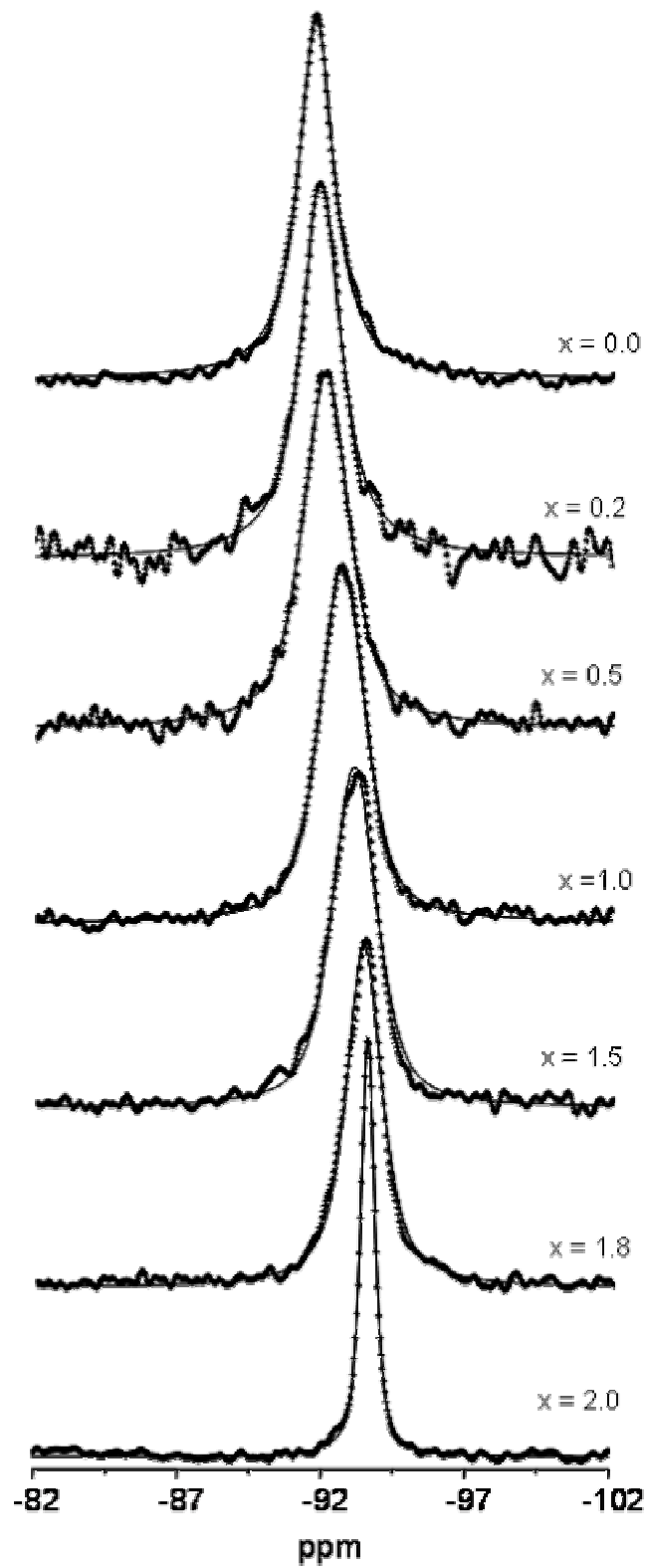


Figura 9: Espectros experimentales (cruces) y simulados (línea) de ^{29}Si MAS-NMR de las muestras estudiadas del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$.

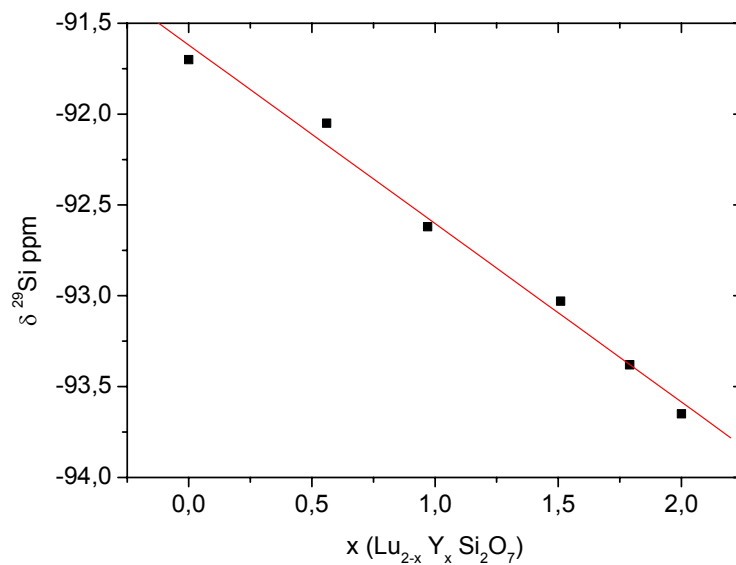


Figura 10: Valores de desplazamiento químico de ^{29}Si frente al contenido en ytrio de las muestras del sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

En la figura 11 se representan los valores de anchura a mitad de altura (FWHM) de las señales de RMN obtenidos a partir del ajuste realizado frente a la composición de cada muestra.

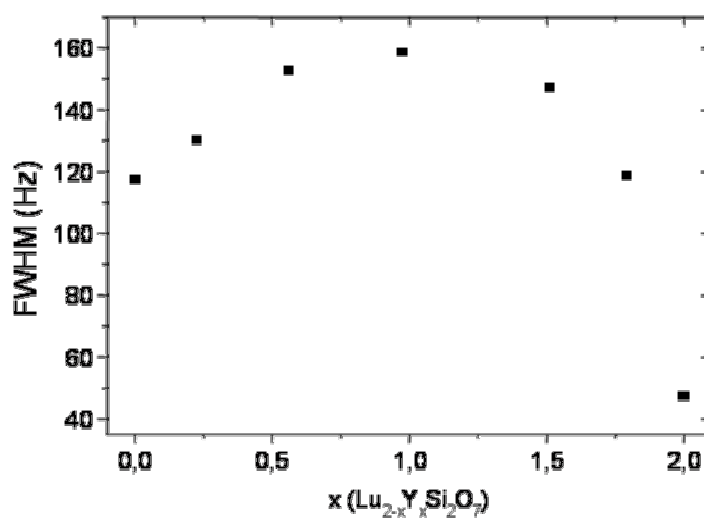


Figura 11: Valores de la anchura a mitad de altura (FWHM) de las señales de ^{29}Si MAS-NMR en función del contenido en ytrio en el sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Por el contrario, una distribución aleatoria de los átomos de ytrio y de lutecio en la red cristalina provocaría hasta siete entornos distintos de silicio para cada composición, que se pueden nombrar como Si [(6-x)Lu, xY], pudiendo variar el parámetro x desde 0 á 6. Las proporciones de cada entorno dependerían de la relación Lu/Y. Siguiendo razonamientos estadísticos, esta variedad de entornos provocaría un máximo de la anchura de la señal para la muestra de composición intermedia LuYSi₂O₇, mientras que la anchura debería decrecer conforme la composición de las muestras se acercara a la de los miembros puros. Esta situación parece que es la que se observa en el sistema estudiado. Se intentó ajustar cada espectro a la suma de estos siete posibles entornos de silicio, muy parecidos entre sí, pero tanto la resolución de los espectros como el pequeño rango de desplazamientos químicos, apenas 2 ppm, no permitieron

30

□bjbjİ2İ2□□□□□□□□□□□□□□□□

□□□□□□—□□□—□□□□□□□—

caracterización estructural del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ a 1300°C , y al disponer de datos de desplazamiento químico de ^{29}Si , se presenta a continuación un breve estudio de la relación entre dichos desplazamientos químicos y la electronegatividad de los grupos unidos a ese silicio, siguiendo los trabajos de Janes y Oldfield.²²

Para ello, en primer lugar, definieron tres tipos de silicios, dependiendo de la naturaleza del enlace de dicho silicio con sus ligandos. Los silicios tipo S son aquellos que sólo presentan ligandos que únicamente forman enlaces σ -; los tipo P son aquellos que están unidos a ligandos capaces de formar enlaces σ - y π -; y los tipo M, están unidos a una mezcla de ligandos tipo S y P. Para silicios de tipo P, como es el caso del sistema estudiado en esta memoria, un pirosilicato de fórmula $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$, estos autores propusieron la siguiente correlación:

$$\delta^{29}\text{Si} = -24,336 \Sigma\text{EN} + 279,27 \quad (1)$$

ΣEN representa la suma de las electronegatividades de todos los grupos enlazados al silicio

Se puede calcular²² la suma de la electronegatividad de grupo de todos los sustituyentes unidos a un determinado silicio tipo Q^n según:

$$\Sigma\text{EN}(Q^n) = \Sigma\text{EN}_f + (4-n) \Sigma(\text{EN}_{nf} z_{nf} / \Sigma z_{nf}) \quad (2)$$

donde n es el número total de tetraedros de SiO_4 que comparten vértice con dicho silicio (en el caso de los pirosilicatos $n = 1$), EN_f y EN_{nf} representan los valores de las electronegatividades de grupo de ligandos de red y extrarred, respectivamente, y z_{nf} es la carga formal del catión extrarred. En nuestro sistema se considera ligando de red al grupo SiO y como ligandos extrarred, a los grupos ORE.

La electronegatividad de grupo de un sustituyente OSi unido a un Si depende del ángulo de enlace puente Si-O-Si , que influye en la electronegatividad del oxígeno puente. Janes y Oldfield²² establecieron una escala de electronegatividades a partir de los datos

experimentales de tres polimorfos del SiO₂ (cuarzo, cristobalita y coesita), encontrando una correlación lineal entre la electronegatividad del grupo OSi y el ángulo de enlace Si-O-Si (α):

$$EN(OSi) = (\alpha / 136,79) + 2,9235 \quad (3)$$

El ángulo Si-O-Si es de 180° para todas las estructuras a lo largo del sistema Lu_{2-x}Y_xSi₂O₇ y, por lo tanto, EN(OSi) tiene un valor constante de 4,24, valor que se usará en la ecuación (1). Los valores de la electronegatividad de grupo OLu y OY se han calculado empíricamente a partir de datos estructurales y de desplazamiento químico de ²⁹Si de los polimorfos puros (ver Tabla 3) y se han obtenido unos valores medios de 3,69 para OY y de 3,67 para OLu. Estos valores son los usados en el cálculo de las sumas de electronegatividades de grupo para el sitio de Si en el sistema Lu_{2-x}Y_xSi₂O₇, según:

$$\Sigma EN(Q^1) = EN(OSi) + 3 \Sigma (EN_{nf} Z_{nf} / \Sigma Z_{nf}) = 4.24 + 3 \{ [x EN(OY) \cdot 3/6] + [(2-x)EN(OLu) \cdot 3/6] \} = 15,25 + 0.03x \quad (4)$$

A partir de esta expresión es posible establecer, sustituyendo en la ecuación (1), una correlación entre el desplazamiento químico de ²⁹Si y la composición x de cada muestra dentro del sistema Lu_{2-x}Y_xSi₂O₇:

$$\delta^{29}Si = -24,336\Sigma EN + 279,27 = -91,85 - 0,73 x$$

Tabla 3: Desplazamientos químicos de ²⁹Si, ángulos de enlace SiOSi y electronegatividad de grupo para algunos silicatos de tierras raras

Grupo	Compuesto	$\delta^{29}Si$ (ppm)	Ángulo SiOSi (grados)	Electronegatividad de grupo	Media
OY	β -Y ₂ Si ₂ O ₇	-93,7	180	3,69	3,69
OY	γ -Y ₂ Si ₂ O ₇	-92,7	172	3,70	
OY	X ₂ -Y ₂ SiO ₅	-79,4	-	3,68	
OLu	β -Lu ₂ Si ₂ O ₇	-91,7	180	3,67	3,67

OLu	X2-Lu ₂ SiO ₅	-77,1	-	3,66	
-----	-------------------------------------	-------	---	------	--

En la figura 12 se puede observar la relación entre los valores experimentales obtenidos en esta memoria y los predichos según la expresión anterior. La máxima diferencia entre un valor experimental y el calculado es de 0,34 ppm, diferencia del orden de las más bajas presentadas en el trabajo original de James y Oldfield.

Aunque Janes y Oldfield presentaron datos para 99 sitios de Si en 51 tipos diferentes de compuestos, sólo 5 de ellos se referían a silicios tipo Q¹. Este trabajo confirma la validez de esta correlación para los pirosilicatos, presentando un error mínimo.

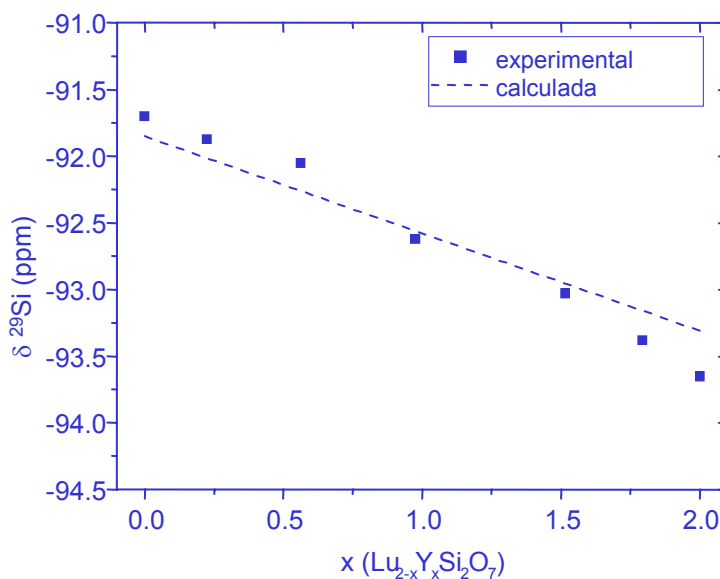


Figura 12: Cuadrados: desplazamientos químicos experimentales de ²⁹Si representados frente al contenido en Y en el sistema Lu_{2-x}Y_xSi₂O₇; línea discontinua: desplazamientos químicos de ²⁹Si calculado frente al contenido en Y usando los valores de electronegatividades de grupo.

4. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados de XRD y de ^{29}Si MAS-NMR sobre el sistema $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a 1300°C , se puede concluir que se forma una solución sólida completa entre β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y β - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a 1300°C . Los átomos de ytrio son capaces de reemplazar a los de lutecio en el sitio cristalográfico de tierra rara del polimorfo β - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ manteniendo la estructura. Los hechos observados que permiten alcanzar esta conclusión son:

1. Los parámetros de la celda unidad a y b , así como el volumen de la misma, aumentan su valor linealmente con el contenido en ytrio desde $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ hasta $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, mientras que se observa un descenso, también lineal, en el ángulo β de dicha celda unidad monoclinica.
2. Los desplazamientos químicos de la señal de MAS-NMR de ^{29}Si disminuyen linealmente (se hacen más negativos) con el contenido en ytrio.

Asimismo, se ha comprobado la validez de la correlación entre la electronegatividad de los grupos unidos a un silicio y el desplazamiento químico de NMR de este, propuesta por Janes y Oldfield, para entornos de silicio tipo Q^1 .

5. PERSPECTIVAS DE FUTURO

El análisis descrito en la presente memoria, fruto del trabajo de laboratorio realizado durante los Periodos de Docencia e Investigación en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla – Departamento de Química Inorgánica (UNSE-CSIC), ha permitido al doctorando A. Escudero la familiarización con diversos métodos de síntesis y caracterización de sólidos policristalinos. Asimismo, el autor ha adquirido destreza suficiente tanto en la emisión de hipótesis como en la interpretación de resultados y diseño de nuevos experimentos. Todo ello permitirá al Lcdo. Escudero continuar con el trabajo de investigación de Tesis Doctoral que se basa en la *síntesis, caracterización y reactividad de silicatos de tierras raras con propiedades mecánicas y ópticas*. Dicho trabajo consta del estudio de dos tipos de silicatos de tierras raras. Por una parte se

encuentran los disilicatos del tipo descrito en esta memoria ($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) y, por otra, los denominados oxiortosilicatos (RE_2SiO_5).

La descripción del sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ se ha completado durante estos dos primeros años de Tesis Doctoral, si bien el estudio del mismo comenzó ya cuando el doctorando inició una serie de estancias breves en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, merced a diversas becas de colaboración del Ministerio de Educación y Cultura y del CSIC, de las que vino disfrutando durante los dos últimos años de licenciatura.

Resta ahora por analizar el efecto que los diferentes miembros del sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ejercen sobre las propiedades mecánicas del Si_3N_4 a alta temperatura, cuando los mismos se emplean como aditivo de sinterización. Con el objeto de llevar a cabo dicho estudio, se ha iniciado recientemente una colaboración con el Departamento de Física de Universidad de Extremadura, que cuenta con los medios necesarios para la preparación de las mezclas Si_3N_4 - $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ y para la evaluación de las propiedades mecánicas. Se prevé una estancia del Ldo. Escudero en dicha universidad durante el presente año académico, una vez se haya comprobado la factibilidad de las medidas.

En cuanto al segundo tipo de silicatos de lantánidos objeto de estudio de la Tesis Doctoral, el Ldo. Escudero ha comenzado ya la síntesis de los miembros de dos sistemas: Gd_2SiO_5 - Lu_2SiO_5 y La_2SiO_5 - Y_2SiO_5 dopados con europio, así como $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Y_2SiO_5 , $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y La_2SiO_5 dopados con gadolinio, que presentan interesantes propiedades como materiales luminiscentes. Durante los meses de Julio y Agosto de 2005 el Ldo. Escudero ha realizado una estancia breve en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Turku (Finlandia). Los resultados obtenidos, aún en proceso de análisis, parecen propiciar la colaboración con dicha Universidad.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ R. Sáez, Puche et al. *Anales de la RSEQ.*, **2000**, 96, 11.

² Felsche J, *Structure and Bonding*, **1973**, 13, 99.

³ Ito J. and Johnson H. *Am. Mineral.* **1968**, 53, 1940.

-
- ⁴ Redhammer G. J. and Roth G. *Acta Crystallogr., Sect C: Cryst. Struct. Commun.*, **2003**, 59, 1103.
- ⁵ Soetebier F. and Urland W. *Z. Kristallogr. NCS* **2002**, 217, 22.
- ⁶ Cinibulk M.K., Thomas G. and Johnson S.M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73, 1606.
- ⁷ Cinibulk M.K., Thomas G. and Johnson S.M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, 75, 2050.
- ⁸ Nishimura T., Mitomo M. and Suematsu H. *J. Mater. Res.* **1997**, 12, 203.
- ⁹ Choi H.J., Lee J.G. and Kim Y.W. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, 19, 2757.
- ¹⁰ Meléndez Martínez, Domínguez Rodríguez, *Progress in Materials Science*, **2004**, 49, 19.
- ¹¹ Moulson A.J. *J. Mater. Sci.* **1979**, 14, 1017.
- ¹² Drew P. and Lewis M.H. *J. Mater. Sci.* **1974**, 9, 261.
- ¹³ Lloyd D.E. pp. 165-172 in *Special Ceramics 4*. Edited by P. Popper. British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, England, **1968**.
- ¹⁴ Wild S., Grieveson P., Jack K.H. and Latimer M.J. *Special Ceramics*, **1972**, 5, 377.
- ¹⁵ Arita I.H., Wilkinson D.S. and Purdy G.R. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, 75, 3315.
- ¹⁶ Vomacka P. and Babushkin O. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1995**, 15, 921.
- ¹⁷ Heon-Jin Choi, June-Gunn Lee, Young-Wook Kim, *Journal of Materials Science*, **1997**, 32, 1937.
- ¹⁸ Hong Z.L., Yoshida H., Ikuhara Y., Sakuma T., Nishimura T. and Mitomo M. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2002**, 22, 527.
- ¹⁹ Pereira Taguchi, Ribeiro, *Journal of Materials Processing Technology*, **2004**, 147, 336.
- ²⁰ Hyuga H, Jones MI, Hirao K, Yamauchi Y, *Journal of the American Ceramic Society*, **2004**, 87, 1683.
- ²¹ Choi H.J., Lee J.G. and Kim Y.W. *J. Mater. Sci.* **1997**, 32, 1937.
- ²² Janes N. Oldfield E, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 6769.
- ²³ West A R, *Solid State Chemistry*. Ed Willey & Sons, **1984**.
- ²⁴ Pierre A C, *Introduction to Sol-gel processing*, Kluwer Academic Publishers, **1998**.
- ²⁵ Díaz M., García-Cano I., Mello-Castanho S., Moya J.S. and Rodríguez M.A. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 289, 151.
- ²⁶ Haber J., Block J.H. and Delmon B. , *Pure and Applied Chemistry*, **1995**, 67, 1257.
- ²⁷ Larson A.C. and Von Dreele R.B. *GSAS: General Structural Analysis system*, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM. The Regents of the University of California, **1994**.
- ²⁸ Phillips Analytical B.V, **2001**, Amelo, The Netherlands. Version 1.0.
- ²⁹ Becerro AI, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, **1997**.
- ³⁰ Parmentier J, Bodart PR, Audoin L, Massouras G, Thompson DP, Harris RK, Goursat P, Bessons JL, *J. Sol. State Chem.*, **2000**, 149, 16.
- ³¹ Engelhardt, G. and D. Michel, *High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites*, **1987**, John Wiley and Sons, New York.
- ³² D.Massiot, F.Fayon, M.Capron, I.King, S.Le Calvé, B.Alonso, J-O.Durand, B.Bujoli, Z.Gan, G. Hoatson, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **2002**, 40, 70.

RESUMEN DEL CURRÍCULUM

El inicio de la actividad científica e investigadora del doctorando Alberto Escudero se remonta al penúltimo año de carrera. Durante los dos últimos años de la Licenciatura en Ciencias Químicas le fueron concedidas dos becas de **introducción a la investigación** del CSIC y una **beca de colaboración** del Ministerio de Educación y Cultura. Actualmente realiza su Tesis Doctoral merced a una beca de **Formación del Profesorado Universitario** del Ministerio de Educación y Ciencia, habiendo renunciado previamente por incompatibilidad a una beca de **Formación de Personal Investigador** de la Universidad de Sevilla.

El trabajo experimental de todos estos años se ha visto reflejado en la **publicación de seis artículos**, uno de ellos como autor único, en revistas nacionales e internacionales, de las cuales cinco pertenecen al *Science Citation Index*. Actualmente trabaja en la redacción de otros dos artículos para revistas similares. Los artículos publicados hasta el momento son:

Becerro A.I., Alba M.D., Escudero A., Florian P and Massiot D. **Revisiting $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and Y_2SiO_5 polymorphic structures by ^{89}Y MAS-NMR spectroscopy.** *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 2790-2796.

Alberto Escudero Belmonte, **Resonancia Magnética Nuclear aplicada al Estado Sólido**, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, volumen 100, número 2, pg 27-36 (2004).

Becerro A.I., Escudero A, **Revision of the crystallographic data of polymorphic $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and Y_2SiO_5 compounds.** *Phase Transitions* 77 (2004) 1093-1102.

Becerro A.I., Escudero A, **Phase transitions in Lu-doped $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ at high temperatures.** *Chemistry of Materials* 17 (2005) 112-117.

Becerro A.I., Escudero A, **XRD and ^{29}Si MAS-NMR spectroscopy across the $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ solid solution.** *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 1-7.

Becerro A.I., Escudero A, **Polymorphism in the $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ system at high temperatures.** *Journal of the European Ceramic Society* 2005, 00-000.

Asimismo, el doctorando ha aportado ocho contribuciones a **congresos** nacionales e internacionales, sobre temas relacionados con la Resonancia Magnética Nuclear y las propiedades mecánicas de los materiales.

La concesión de diversas becas y ayudas específicas han permitido la realización de **estancias** en otros centros de investigación, tanto españoles como extranjeros, que se presentan a continuación siguiendo un orden cronológico:

- Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, 1 mes, Septiembre de 2002.
- Centre de Recherche Sur les Matériaux à Haute Température, Orléans, Francia, 1 semana, Enero de 2003.
- Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, 2 meses y medio, Octubre a Diciembre de 2003.
- Institut Max Von Laue- Paul Langevin (ILL), Grenoble, Francia, 1 día, Junio de 2004.
- Bayerisches Geoinstitut (BGI), Bayreuth, Alemania, 2 semanas, Mayo de 2005.
- Universidad de Turku, Finlandia, 2 meses, Julio y Agosto de 2005.

La formación científica del doctorando se ha completado con la asistencia a **cursos específicos** que han resultado muy útiles para el desarrollo de su tesis doctoral y que se presentan a continuación:

International workshop “**Watching the action, powder diffraction at non-ambients conditions**”, organizado por el Max-Planck-Institut für Festkörperforschung en Stuttgart, Alemania, en Octubre de 2005.

Curso avanzado de Resonancia Magnética Nuclear (23 horas), organizado por el Grupo Especializado de RMN de la RSEQ (GERMN), impartido en Jaca, Huesca, en Junio de 2005.

Curso de postgrado **“Aplicación de la radiación sincrotrón a la caracterización de materiales”** (30 horas) organizado por la Escuela de Postgrado del CSIC e impartido en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla en Octubre de 2004.

Curso **“European School on Solid State NMR”**, organizado por el Groupment Ampère y el Grupo Especializado de RMN de la RSEQ (GERMN), impartido en la Escuela Politécnica Superior de Gandía (UPV), Valencia, en Septiembre de 2004.

Curso **“Escuela TEM UCA 2004”** (27.5 horas), organizado por la Sociedad de Microscopía de España y la Universidad de Cádiz, impartido en Puerto Real (Cádiz) en Julio de 2004.

Curso **“Taller de Resonancia Magnética Nuclear de Sistemas Paramagnéticos y Diamagnéticos. Interacciones Moleculares”** (30 horas), organizado por el CYTED, Red XF, RIDEST, el Parc Científic de Barcelona, la Unidad de RMN de los Servicios Científico-técnicos de la Universidad de Barcelona (SCT) y el Grupo de Resonancia Magnética Nuclear (GERMN) de la RSEQ, impartido en Barcelona en Abril de 2004.

Curso de postgrado **“Métodos físicos de análisis de capas finas y superficies de sólidos”** (40 horas) celebrado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla en Junio de 2003.